



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 780 154 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
25.06.1997 Patentblatt 1997/26

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: B01J 13/16, B01J 13/14

(21) Anmeldenummer: 96119693.8

(22) Anmeldetag: 09.12.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB

(30) Priorität: 21.12.1995 DE 19548025

(71) Anmelder: BAYER AG  
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- Träubel, Harro, Dr.  
51373 Leverkusen (DE)
- König, Klaus, Dr.  
51519 Odenthal (DE)

**(54) Verfahren zur Herstellung abbaubarer Mikrokapseln**

(57) Mikrokapseln mit Wänden, die nach dem Polyadditionsverfahren aus Polyisocyanaten und Polyaminen erhältlich sind und eine terminierbare Festigkeit aufweisen sind dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung als mindestens bifunktionelle Isocyanate solche (mit-)verwendet werden, die im Mittel pro Mol mindestens eine Ester- und/oder Amidgruppe in der Hauptkette enthalten.

**EP 0 780 154 A1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapseln, die nach dem Grenzflächen-Polyadditionsverfahren erhältlich und abbaubar sind. Der Abbau kann z.B. hydrolytisch erfolgen.

Es ist bekannt, Mikrokapseln, z.B. für kohlefreie Durchschreibepapiere, mit Hilfe eines Grenzflächenadditionsverfahrens herzustellen. Dabei werden ein als Leukoverbindung vorliegender Farbstoff und ein mindestens bifunktionelles Isocyanat in einer hydrophoben Flüssigkeit gelöst, dieses hydrophobe Gemisch in Wasser emulgiert, das im allgemeinen einen Stabilisator, d.h. ein als Schutzkolloid wirkendes Mittel (z.B. teilweise Polyvinylacetat) und häufig einen Emulgator, d.h. ein die Oberflächenspannung herabsetzendes Mittel, enthält und dann ein mit dem Isocyanat reaktionsfähiges, wasserlösliches Polyamin zugegeben. An den Grenzflächen der emulgierten hydrophoben Tröpfchen findet dann eine Polyadditionsreaktion statt, bei der sich um die hydrophoben Tröpfchen eine Polyurethanharnstoff-Wand bildet. Abschließend muß häufig eine Nachbehandlung bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Derartige Verfahren sind beispielsweise beschrieben in der DE-A 3 202 551, EP-A 0 050 264 und US-A 4 193 889.

Die Herstellung möglichst kleiner Kapseln, z.B. von solchen mit mittleren Durchmessern von weniger als 5 µm und/oder die Einsparung von Emulgierungsenergie ist durch die Verwendung von Polyethylenoxid-Ketten enthaltenden Isocyanaten möglich geworden (siehe DE-A 4 130 743).

Die bisher bekannten Mikrokapseln, z.B. die in DE-A 4 130 743 beschriebenen, weisen Wände von guter Stabilität auf, was jedoch nicht immer von Vorteil ist.

Wenn man Altpapier aufarbeitet und erneut zur Papierherstellung einsetzen möchte, so müssen in und auf dem Altpapier vorhandene Fremdstoffe, z.B. Druckfarben, entfernt werden. Dies geschieht im sogenannten De-Inking-Prozeß.

Bei kohlefreien, Mikrokapseln enthaltenden Durchschreibepapieren, die nach Gebrauch erneut zur Papierherstellung verwendet werden sollen, stellt sich die Aufgabe, Mikrokapseln abzubauen, da sonst die erneute Herstellung von Papier negativ beeinflusst (Stippenbildung) oder ganz unmöglich gemacht wird. Dies hat zur Folge, daß man solche Durchschreibepapiere nur mit erheblichen Nachteilen oder gar nicht recyclieren kann.

Auch auf dem Gebiet der Agrochemikalien werden Mikrokapseln eingesetzt. Dabei ist erwünscht, daß diese den Wirkstoff, z.B. ein Pflanzenschutzmittel über einen längeren Zeitraum hinweg freisetzen. Dies kann erreicht werden, wenn man den Wirkstoff in mikrokapselter Form zur Anwendung bringt und sich die Mikrokapseln in den damit behandelten Kulturen unter den dort herrschenden Bedingungen langsam abbauen.

Es besteht deshalb ein Bedürfnis, nach Mikrokap-

seln, die z.B. unter den Bedingungen der Aufarbeitung von Altpapier und unter den in landwirtschaftlichen Kulturen herrschenden Bedingungen abbaubar sind.

Es wurden nun nach dem Polyadditionsverfahren aus Polyisocyanaten und Polyaminen erhältliche Mikrokapseln mit Wänden terminierbarer Festigkeit gefunden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß bei ihrer Herstellung als mindestens bifunktionelle Isocyanate solche (mit-)verwendet wurden, die im Mittel pro Mol mindestens eine Ester- und/oder Amidgruppe in der Hauptkette enthalten. Erfindungsgemäß einzusetzende Isocyanate werden im folgenden auch als "Isocyanate A" bezeichnet.

Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mikrokapseln kann man z.B. Isocyanate oder Isocyanatgemische verwenden, die 100 bis 1 Gew.-% Isocyanate A und 0 bis 99 Gew.-% für die Herstellung von Mikrokapseln bekannte, mindestens bifunktionelle Isocyanate enthalten. Durch Variation des Verhältnisses der Isocyanate A zu üblichen Isocyanaten kann man die terminierbare Festigkeit erfindungsgemäßer Mikrokapseln beliebig einstellen.

Bevorzugt sind Isocyanate A, bei denen mindestens 2 Isocyanatgruppen über einen organischen Rest verbunden sind, der in der Hauptkette mindestens eine Ester und/oder Amidgruppe enthält. Als Estergruppe wird hierbei auch eine Carbonat- oder Allophanatgruppe, nicht jedoch eine Urethangruppe verstanden.

Weiterhin bevorzugt sind Isocyanate A und Isocyanat A enthaltende Isocyanatgemische, die Emulgatoren enthalten. Die Emulgatoren können dabei als solche den Isocyanaten zugegeben werden (= externe Emulgatoren). Die Emulgatoren können aber auch in die Isocyanate eingebaut sein. Einen derartigen "Emulgatoreinbau" kann man beispielsweise erhalten, indem man einen Teil der vorhandenen Isocyanatgruppen mit zur Salzbildung befähigten und/oder hydrophilisierend wirkenden Verbindungen reagieren läßt. Beispielsweise kann man 5 bis 50 %, vorzugsweise 8 bis 30 %, der vorhandenen Isocyanatgruppen so reagieren lassen.

Als zur Salzbildung befähigte und/oder hydrophilisierend wirkende Verbindungen kommen beispielsweise Dimethylpropionsäure, N,N-Dimethylethanolamin und hydrophile, vorzugsweise monofunktionelle Polyether in Frage. Gegebenenfalls können Einzelheiten zur Umsetzung von Isocyanaten mit zur Salzbildung befähigten Verbindungen der DE-OS 4 319 517, der EP-OS 0 564 912 oder der DE-OS 4 418 836 entnommen werden.

Isocyanate A können durch Umsetzung mindestens bifunktionaler Isocyanate mit Verbindungen erhalten werden, die OH- und Ester- und/oder Amidgruppen enthalten. Derartige Umsetzungen sind bekannt. Als Ausgangsisocyanate kommen z.B. in Frage:

Diisocyanate wie 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- und 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohe-

xan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4- und 2,6-Diisocyanato-methylcyclohexan und deren Gemische. Prinzipiell können auch aromatische Isocyanate, z.B. Toluyldiisocyanate oder 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan eingesetzt werden. Wegen deren geringerer Lichtechtheit und höherer Reaktivität gegenüber Wasser sind jedoch die aliphatischen Isocyanate bevorzugt. Anteilig können auch Polyisocyanate, die durch Modifizierung der oben genannten Diisocyanate oder deren Mischungen nach bekannten Verfahren darstellbar sind und z.B. Uretdion-, Urethan-, Isocyanurat-, Biuret- und/oder Allophanatgruppen enthalten, mit eingesetzt werden.

Als OH- und Ester- und/oder Amidgruppen enthaltende Verbindungen sind z.B. Produkte geeignet, die im Mittel mindestens 2 OH-Gruppen und im Mittel mindestens eine Ester- und/oder Amidgruppe aufweisen.

Geeignet sind z.B. kurzkettige Polyester, wie sie durch Veresterung von Diolen und/oder Triolen mit Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden oder durch Umesterung von Diolen und/oder Triolen mit Dicarbonsäureestern kurzkettiger monofunktioneller Alkohole und Abdestillation der entstehenden kurzkettigen Alkohole zugänglich sind.

Als Säurekomponenten seien folgenden Verbindungen genannt: Kohlensäuredimethylester, -diethylester und -diphenylester, Ethylenglykolcarbonat, Propylenglykolcarbonat, Oxalsäure- und Malonäurediester, Bernstein-, Glutar- und Maleinsäure sowie deren Anhydride, Adipin-, Sebacin-, (auch hydrierte) Phthal-, Hydroxymono- und -dicarbonsäuren (gegebenenfalls in Form ihrer inneren Ester = Lactone) wie Glykol-, Wein-, Milch-, Zitronen-, Hydroxycapron-, Hydroxybutter- und Ricinolsäure.

Als Diöle seien z.B. folgende technisch gut verfügbare genannt: Ethan-, 1,2- und 1,3-Propan-, isomere Butan-, Pentan- und Hexandiole und ethergruppenhaltige Oligo- und Polymere von Ethylen- und Propylenglykol. Auch cycloaliphatische und aromatische Diöle seien erwähnt, sie sind aber wegen der hohen Viskosität der Ester nicht bevorzugt. Geeignete Triole sind beispielsweise Glycerin und Trimethylolpropan.

Polyester können z.B. durch Kondensation der Säuren und/oder deren Ester mit monofunktionellen Alkoholen und/oder der Anhydride der Säuren mit den angeführten Di- und/oder Triolen nach bekannten Verfahren gewonnen werden. Durch Einsetzen der OH-Verbindungen im Überschuß und anschließende Extraktion mit Wasser oder durch Kurzwegdestillation kann eine enge Molekulargewichtsverteilung, damit eine niedrige Viskosität und ein geringer Gehalt an nicht Estergruppen tragenden Komponenten eingestellt werden. Ebenfalls gut geeignet ist die ringöffnende Umesterung von Lactonen (beispielsweise Butyro-, Valero- oder Caprolacton). Diese Umesterung kann gegebenenfalls mit den oben genannten Maßnahmen gekoppelt werden.

Besonders geeignete, OH-Gruppen enthaltende

Verbindungen können durch Reaktion einer Di- oder Hydroxy-Carbonsäure mit Alkylenoxyd erhalten werden. Dabei entstehen in einfacher Weise definierte, niedermolekulare Esterdiöle.

Amidgruppen enthaltende OH-Verbindungen können z.B. aus den genannten Säuren oder deren Estern (auch Lactonen) durch Reaktion mit Hydroxyaminen, die eine sekundäre Aminogruppe enthalten, hergestellt werden. Bei den Hydroxyaminen kann es sich z.B. um Addukte des Ethylenoxyds oder Propylenoxyds an Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamine handeln.

Diese letztgenannten Addukte sind besonders geeignet, weil sie durch die Selektivität der Aminogruppen als überwiegend definierte Verbindungen hergestellt werden können. Die mittleren Molekulargewichte von OH-Verbindungen, die zur Herstellung von Isocyanaten A geeignet sind, können z.B. im Bereich 148 bis 2 000 liegen. Vorzugsweise betragen die mittleren Molekulargewichte 148 bis 1 000, insbesondere 148 bis 500.

Zur Herstellung von Isocyanaten A können NCO-enthaltende Verbindungen mit den OH-enthaltenden Komponenten z.B. im NCO/OH-Verhältnis von 1,3 bis 20:1, vorzugsweise 1,5 bis 10:1, eingesetzt werden.

Bei NCO/OH-Verhältnissen von über 1,5:1 bleibt ein beträchtlicher, von der Art des Isocyanats abhängiger Anteil an nicht reagiertem Isocyanat zurück. Aus gewerbehygienischen Gründen sollten diese freien Isocyanate entfernt werden, z.B. durch Dünnschichtdestillation. Hohe NCO/OH-Verhältnisse sind bevorzugt, weil dann viskositäts erhöhende Kettenverlängerungsreaktionen weitgehend unterdrückt werden können.

Es können auch Ester der hypothetischen Allophanensäure (sogenannte Allophanate) eingesetzt werden, die durch Reaktion einer Urethangruppe mit einer Isocyanatgruppe entstehen können. Wird die Umsetzung der Isocyanate mit den Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen bei 150°C oder höheren Temperaturen oder in Anwesenheit von Katalysatoren (z.B. Chlorwasserstoffgas oder organischen Zinnverbindungen) vorgenommen, so werden je nach Reaktionszeit die Urethangruppen mehr oder minder vollständig in Allophanatgruppen überführt. Diese Maßnahme bietet den Vorteil, Produkte hohen Isocyanatgehaltes, hoher Funktionalität und niedriger Viskosität zu erhalten, was für die vorgesehene Anwendung von Vorteil ist.

Zur Verbesserung der Wasserdispersierbarkeit können die Isocyanate mit ionischen Gruppen (siehe z.B. DE-OS 4 226 110 und DE-AS 431 957) und/oder mit hydrophilisierenden Polyetherketten (siehe z.B. DE-OS 4 211 480) versehen werden. Polyetheraddition und Allophanatisierung können auch in einem Schritt erfolgen.

Der Emulgatorzusatz durch Anreaktion der Polyisocyanate mit hydrophilisierenden Komponenten ist gegenüber der Vermischung mit externen Emulgatoren bevorzugt.

Die anderen für die Kapselherstellung benötigten Komponenten, also das einzukapselnde Material, das hydrophobe Lösungsmittel, die wäßrige Phase und das

Polyamin entsprechen dem Stand der Technik.

Als einzukapselnde Materialien kommen beispielsweise Parfümöle, Pflanzenschutzmittel, Reaktivkleber und Pharmazeutika in Frage. Bevorzugt sind jedoch in Leukoform vorliegende Farbstoffe für das Einsatzgebiet kohlefreier Durchschreibepapiere. Pflanzenschutzmittel mit verzögerter Freisetzung der Wirkstoffe können ebenfalls mit erfindungsgemäßen Mikrokapseln erhalten werden. Bei der Verwendung erfindungsgemäßer Mikrokapseln auf dem Pflanzenschutzgebiet verwendet man als hydrophobe Lösungsmittel vorzugsweise natürliche Öle, z.B. Rizinusöl oder Palmöl.

Für die Verwendung erfindungsgemäßer Mikrokapseln auf dem Gebiet kohlefreier Durchschreibepapiere kommen als zu verkapselnde Farbstoffe in Leukoform (= sogenannte Farbgeber oder colorformer) z.B. Triphenylmethanverbindungen, Diphenylmethanverbindungen, Xanthenverbindungen, Benzoxazinverbindungen, Thiazinverbindungen und Spiropyranverbindungen in Frage, wobei auch Gemische von Farbstoffen in Leukoform von Interesse sind. Als hydrophobe Lösungsmittel für diesen Zweck seien genannt: chloriertes Diphenyl, chloriertes Paraffin, Baumwollsamendöl, Erdnußöl, Palmöl, Trikresylphosphat, Silikonöl, Dialkylphthalate, Dialkyladipate, teilhydrierte Terphenyle, alkyliertes Diphenyl, alkyliertes Naphthalin, Diarylether, Arylalkylether und höher alkyliertes Benzol, sowie beliebige Mischungen dieser hydrophoben Lösungsmittel und Mischungen einzelner oder mehrerer dieser hydrophoben Lösungsmittel mit Kerosin, Paraffinen und/oder Iso-

paraffinen.

Als Beispiele für Polyamine seien aliphatische primäre und sekundäre Di- und Polyamine genannt. Die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten zur Mikrokapselherstellung können ebenfalls dem Stand der Technik entsprechen. Beispielsweise kann man das jeweilige Polyamin in stöchiometrischem Verhältnis zum Isocyanat einsetzen.

Die hydrophobe Phase kann beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% einzukapselndes Material, 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 18 Gew.-% Polyisocyanate und ergänzend zu 100 Gew.-% hydrophobe Lösungsmittel enthalten. Das Gewichtsverhältnis von hydrophober Phase zu Wasserphase kann beispielsweise 10:90 bis 60:40, vorzugsweise 30:70 bis 50:50 betragen.

Die wäßrige Phase kann Stabilisatoren, d.h. als Schutzkolloide wirkende Mittel und/oder viskositätserhöhende Mittel enthalten. Beispiele für solche Mittel sind Gelatine, Polyvinylalkohole, teilverseiftes Polyvinylacetat und Carboxymethylcellulose. Solche Mittel können, bezogen auf die wäßrige Phase, beispielsweise in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-% enthalten sein. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, die Mikrokapselbildung bei mäßig erhöhter Temperatur zu Ende zu bringen.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Mikrokapseln kann in üblichen Dispersionsapparaturen oder Emulgierapparaturen erfolgen. Man erhält dabei eine Mikro-

kapseldispersion (Slurry), wobei sich der gelöste Wirkstoff im Inneren von kleinen Mikrohohlkugeln befindet. Für kohlefreie Durchschreibepapiere wird ein Slurry, gegebenenfalls nach Zusatz eines Bindemittels und/oder sonstiger Hilfsstoffe auf ein Basispapier aufgetragen, was ein sogenanntes coated back paper (CB) ergibt. Das CB wird auf ein sogenanntes coated front paper (CF), das mit einer Schicht überzogen ist, die einen Entwickler für den Farbstoff enthält, aufgelegt. Bei Druckeinwirkung, z.B. durch einen Bleistift, Kugelschreiber oder eine Schreibmaschinentype) öffnen sich die Kapseln auf dem CB an den Stellen, an denen Druck ausgeübt wurde, und der austretende Leukofarbstoff kommt mit dem Entwickler des CF in Berührung. Der austretende Leukofarbstoff entwickelt sich dabei zum Farbstoff und gibt die Druckstelle als Punkt, Strich, Schrift etc. zu erkennen.

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln haben eine Reihe von überraschenden Vorteilen: Sie sind leichter abbaubar als bisher übliche Mikrokapseln, beispielsweise unter den Bedingungen, wie sie in sogenannten De-linking-Prozessen und agrarischen Kulturen herrschen. Wenn sie ganz oder teilweise aus Isocyanaten mit eingebauten hydrophilisierenden Resten hergestellt wurden, kann man auch sehr kleine Kapseln, z.B. Kapseln mit mittleren Durchmessern von 1 bis 10 µm herstellen.

#### Beispiele

##### Beispiel 1:

a) 2 226 g Diethylenglykol wurden mit 1 197 g ε-Caprolacton unter Stickstoff 5 Stunden bei 200°C umgesetzt. Das Rohprodukt wurde bei 0,3 mbar zweimal einer Kurzwegdestillation unterworfen, wobei die Manteltemperatur im ersten Durchgang 100°C und im zweiten Durchgang 120°C betrug. Es wurde ein weitgehend Diethylenglykol-freies Esterdiol mit einer OH-Zahl von 421,5 erhalten.

266 g dieses Esterdiols (2 Mol OH) wurden mit 1 718 g Hexamethylendiisocyanat vermischt und 6 g gasförmiger Chlorwasserstoff in die Mischung eingeleitet. Nach 8 Stunden Rühren bei 110°C war der NCO-Gehalt der Mischung auf 34,67 Gew.-% gesunken, was einer vollständigen Umsetzung der zunächst gebildeten Urethangruppen mit weiterem Isocyanat zu Allophanatgruppen entspricht.

Nach zweimaliger Kurzwegdestillation bei 140°C und 0,5 mbar wurde ein monomerenarmes Polyisocyanat mit einer Viskosität von 2 970 mPa · s bei 25°C mit einem NCO-Gehalt von 15,7 Gew.-% erhalten (= Isocyanat 1).

b) 40 g Isocyanat 1 wurden in 360 g einer Farbgeberlösung bestehend aus 345,6 g Diisopropyl-naphthalin und 14,4 g einer Farbgebermischung bestehend aus 65 Gew.-% PERGASCRIP<sup>®</sup> Schwarz 184, 7 Gew.-% PERGASCRIP<sup>®</sup> Rot

J6B, 15 Gew.-% PERGASCRIP<sup>®</sup> Grün J2GN und 13 Gew.-% PERGASCRIP<sup>®</sup> Blau SRB gelöst. Diese Lösung wurde bei 30°C in 541,9 g einer wäßrigen 1 gew.-%igen Polyvinylalkohollösung emulgiert. Hierzu wurde mit 4000 U/min gerührt. Bei Raumtemperatur wurden dann zu 700 g dieser Emulsion 43,2 g einer 9 gew.-%igen Diethylentriaminlösung zugefügt. Die mit der Aminlösung eingebrachten Amin-Äquivalente entsprachen genau den mit dem Isocyanat eingebrachten NCO-Äquivalenten.

Innerhalb 1 Stunde wurde auf 55°C geheizt, anschließend bei gleicher Temperatur 4 Stunden gerührt und danach unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach war die Harnstoffbildung abgeschlossen und nach 10-stündigem Rühren ließ sich kein freies Isocyanat mehr nachweisen.

Es war eine 41 gew.-%ige Mikrokapseldispersion entstanden, die in herkömmlicher Weise auf Papier aufgestrichen werden konnte. Die entstandene Kapseldispersion enthielt Kapseln mit einem mittleren Durchmesser von 9,8 µm.

c) Aus 12,9 g dieser Mikrokapseldispersion, 20,4 g einer Grundlösung (hergestellt aus 1 601,3 g demineralisiertem Wasser, 201,3 g Cellulosefasern des Typs Arbocell<sup>®</sup> DB 6 001 130 und 197,4 g Papierbinder des Typs Baystal<sup>®</sup> 8588) und 22 g demineralisiertem Wasser wurde eine Streichfarbe hergestellt und damit 1) aus ungestrichenem Basis-Papier ein CB-Papier und 2) aus einem mit einer sauer reagierenden Trägerschicht beschichteten Basis-Papier (CF-Papier) ein SC-Papier hergestellt. (Die Abkürzungen bedeuten: CB = coated back, CF = coated front und SC = self contained).

Das CB-Papier ergab im Durchschreibetest eine Durchschrift, die eine Intensität von 40 % (bezogen auf nicht durchgeschriebenes Papier) aufwies.

d) Zur Überprüfung der Aufschleißbarkeit der Kapseln wurde das SC-Papier 12 Stunden lang über Ammoniakdampf bei 50°C Hydrolysebedingungen ausgesetzt. Nach kurzem Liegen verfärbte es sich und hatte schließlich einen Remissionswert von 80 % (bezogen auf nicht diesen Bedingungen ausgesetztes SC-Papier). Dies zeigt, daß die gemäß b) hergestellten Mikrokapseln unter den Hydrolysebedingungen nicht beständig waren.

e) Eine nach dem Stand der Technik mit Hilfe von Bis-isocyanatohexyloxadiazin anstelle von Isocyanat 1 analog hergestellte Kapsel (Unterschied war die Umdrehungszahl beim Emulgieren - anstelle 4000 U/min nunmehr 8 000 U/min) zeigte nach einer d) entsprechenden Behandlung, daß, bezogen auf das nicht Hydrolysebedingungen ausgesetzte SC-Papier, nur 4 % des Lichtes remittiert wurden.

## Beispiel 2:

a) 2 565 g ε-Caprolacton wurden mit 1 005 g Trimethylolpropan 8 Stunden unter Stickstoff bei 200°C gerührt. Danach waren nur noch Spuren des monomeren Lactons nachweisbar. Der entstandene niedrigviskose Oligoester hatte eine OH-Zahl von 347.

485 g (3 Mol OH) dieses Oligoesters wurden mit 1 260 g Hexamethyldiisocyanat 1 Stunde bei 65°C und 3 Stunden bei 80°C gerührt. Danach war der berechnete NCO-Gehalt von 28,9 Gew.-% erreicht. Nach zweimaliger Kurzwegdestillation wurde ein zähes Öl der Viskosität 29 250 mPa·s mit einem NCO-Gehalt von 9,9 Gew.-% erhalten. (Isocyanat 2)

b) 40 g Isocyanat 2 wurden mit 360 g der auch in Beispiel 1 verwendeten Farbgeberlösung vermischt und bei 6300 U/min in 558,8 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Polyvinylalkohollösung emulgiert. Die Emulsion wurde mit 3,7 g Diethylentriamin versetzt und wie in Beispiel 1 beschrieben nachbehandelt. Es resultierte eine 40 gew.-%ige Mikrokapseldispersion aus Kapseln mit einer mittleren Größe von 8,6 µm. Die Mikrokapseldispersion wurde in herkömmlicher Weise und wie in Beispiel 1 näher beschrieben auf Papier aufgestrichen.

Im Durchschreibetest wurde ein Remissionswert von 38,1 % erzielt. Beim Test eines wie in Beispiel 1 hergestellten und mit Ammoniakdampf und unter Hydrolysebedingungen behandelten SC-Papiers wurde ein Remissionswert von mehr als 70 % gemessen, was einer fast vollständigen Zerstörung der Kapseln entspricht.

## Beispiel 3

12 g Bis-isocyanatohexyloxadiazin und 28 g Isocyanat 1 wurden mit 360 g der auch in Beispiel 1 verwendeten Farbgeberlösung vermischt und bei 5100 U/min in 536,9 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Polyvinylalkohollösung emulgiert. Daraufhin wurden 735,8 g der Emulsion mit 49,7 g einer 9 gew.-%igen Diethylentriaminlösung versetzt und wie in Beispiel 1 beschrieben nachbehandelt.

Es wurde eine 40 gew.-%ige Mikrokapseldispersion erhalten, deren Kapseln eine mittlere Größe von 8,9 µm aufwiesen. Wie in Beispiel 1 näher beschrieben, wurde die Mikrokapseldispersion in herkömmlicher Weise auf Papier aufgestrichen.

Im Durchschreibetest wurde ein Remissionswert von 37 % erzielt. Beim Test eines wie in Beispiel 1 hergestellten, mit Ammoniakdampf und unter Hydrolysebedingungen behandelten SC-Papiers wurde ein Remissionswert von 72,0 % gemessen. Dies entspricht einer fast vollständigen Zerstörung der Kapseln.

**Beispiel 4**

Bis-isocyanatohexyloxadiazin und 2 g Isocyanat 1 wurden mit 360 g der auch in Beispiel 1 verwendeten Farbgeberlösung vermischt und bei 8 000 U/min in 526 g einer 1 gew.-%igen wäßrigen Polyvinylalkohollösung emulgiert. Danach wurden 707,4 g der Emulsion mit 56,6 g einer 9 gew.-%igen Diethylentriaminlösung versetzt und wie in Beispiel 1 beschrieben nachbehandelt.

Es wurde eine 40 gew.-%ige Mikrokapseldispersion erhalten, die Kapseln enthielt mit einer mittleren Größe von 8,5 µm. Wie in Beispiel 1 näher beschrieben, wurde die Mikrokapseldispersion in herkömmlicher Weise auf Papier aufgestrichen.

Ein Remissionswert von 42 % wurde beim Durchschreibetest erzielt. Beim Test eines wie in Beispiel 1 hergestellten, mit Ammoniakdampf und unter Hydrolysebedingungen behandeltem SC-Papier wurde ein Remissionswert von mehr als 10 % gemessen, was einem hohen Grad von zerstörten Kapseln entspricht.

Dies zeigt, daß bei einem Anteil von nur 2 g (5 %) Isocyanat 1 der Remissionswert mehr als doppelt so hoch ausfällt, wie beim Einsatz von 100%-igem Bis-isocyanatohexyloxadiazin.

**Patentansprüche**

1. Mikrokapseln mit Wänden, die nach dem Polyadditionsverfahren aus Polyisocyanaten und Polyaminen erhältlich sind und eine terminierbare Festigkeit aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung als mindestens bifunktionelle Isocyanate, solche (mit-)verwendet werden, die im Mittel pro Mol mindestens eine Ester- und/oder Amidgruppe in der Hauptkette enthalten.
2. Mikrokapseln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei ihrer Herstellung Isocyanate oder Isocyanatgemische eingesetzt werden, die 100 bis 1 Gew.-% Isocyanate, die im Mittel pro Mol mindestens eine Ester- und/oder Amidgruppe in der Hauptkette enthalten und 0 bis 99 Gew.-% für die Herstellung von Mikrokapseln bekannte, mindestens bifunktionelle Isocyanate enthalten.
3. Mikrokapseln nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanate teilweise mit zur Salzbildung befähigten und/oder hydrophilisierend wirkenden Verbindungen umgesetzt worden sind.
4. Mikrokapseln nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophilisierend wirkende Verbindungen Polyetherketten eingesetzt werden.
5. Mikrokapseln nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als eingekapselte Materialien in Leukoform vorliegende Farbstoffe, Parfüm-

öle, Pflanzenschutzmittel, Reaktivkleber oder Pharmazeutika enthalten.

6. Mikrokapseln nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als in Leukoform vorliegende Farbstoffe Triphenylmethanverbindungen, Diphenylmethanverbindungen, Xanthenverbindungen, Benzoxazinverbindungen, Thiazinverbindungen und/oder Spiropyranverbindungen enthalten.
7. Mikrokapseln nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als hydrophobe Lösungsmittel chloriertes Diphenyl, chloriertes Paraffin, Baumwollsaamenöl, Erdrußöl, Palmöl, Trikresylphosphat, Silikonöl, Dialkylphthalate, Dialkyladipate, teilhydrierte Terphenyle, alkyliertes Diphenyl, alkyliertes Naphthalin, Diarylether, Arylalkylether und/oder höher alkyliertes Benzol, gegebenenfalls im Gemisch mit Kerosin, Paraffinen und/oder Iso-  
paraffinen, enthalten.
8. Verwendung von Mikrokapseln der Ansprüche 1 bis 7, die in Leukoform vorliegende Farbstoffe enthalten, zur Herstellung von kohlefreien Durchschreibepapieren.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 96 11 9693

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 161 (C-352) [2217] , 10.Juni 1986 & JP 61 015734 A (KANSAKI SEISHI), 23.Januar 1986, * Zusammenfassung * -----	1-8	B01J13/16 B01J13/14
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>25.März 1997</b>	Prüfer <b>Fouquier, J-P</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- a : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwindendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 150 (3.12.1994)

(19)



European Patent Office



(11) Publication number: **EP 0 780 154 A1**

(12)

## EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:  
**June 25, 1997 1997/26 Patent Bulletin**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B01J 13/16, B01J 13/14**

(21) Application No.: **96119693.8**

(22) Filing Date: **December 9, 1996**

(84) Designated Contracting States:  
**DE FR GB**

(30) Priority: **December 21, 1995 DE 19548025**

(56) Applicant: **Bayer AG**  
**51368 Leverkusen (DE)**

(72) Inventor:  
• **Träubel, Harro, Dr.**  
**51373 Leverkusen (DE)**  
• **König, Klaus, Dr.**  
**51519 Odenthal (DE)**

(54) **Method for manufacturing degradable microcapsules**

(57) Microcapsules having walls of terminatable strength, obtainable from polyisocyanates and polyamines by use of the polyaddition method, characterized in that in the manufacture of said microcapsules in the form of at least bifunctional isocyanates, bifunctional isocyanates are used which contain an average of at least one ester and/or amide group per mole in the main chain.

**EP 0 780 154 A1**



## Specification

The present invention relates to degradable microcapsules which are obtainable by the boundary surface polyaddition method. The degradation may be achieved by hydrolytic means, for example.

The production of microcapsules, for example for carbonless copy paper, using a boundary surface addition method is known. A dye present as a leuco compound and an at least bifunctional isocyanate are dissolved in a hydrophobic liquid, this hydrophobic mixture is emulsified in water which generally contains a stabilizer, i.e., an agent which acts as a protective colloid (partially saponified polyvinyl acetate, for example), and frequently contains an emulsifier, i.e., an agent which lowers the surface tension, and is then added to the water-soluble polyamine which is reactive with the isocyanate. A polyaddition reaction then takes place at the boundary surfaces of the emulsified hydrophobic droplets, thereby forming a polyurethane urea wall around the hydrophobic droplets. It is often necessary to carry out subsequent treatment at elevated temperature. Such methods are described, for example, in DE-A 3 202 551, EP-A 0 050 264, and US-A 4,193,889.

Production of the smallest possible capsules, for example those having an average diameter of less than 5 µm, and/or with the conservation of emulsification energy has been made possible by the use of polyethylene oxide chains containing isocyanates (see DE-A 4 130 743).

The previously known microcapsules, for example those described in DE-A 4 130 743, have walls with good stability, which, however, is not always advantageous.

When waste paper is processed and reused in paper manufacture, foreign substances present in and on the waste paper, such as printing inks, must be removed. This occurs in the so-called de-inking process.

For carbonless copy paper containing microcapsules which is intended for reuse in paper manufacture after consumption, it is necessary to degrade microcapsules, since otherwise the new manufacture of paper is adversely affected (speck formation) or is even totally impossible. As a result, the recycling of such copy paper entails significant drawbacks or is not possible at all.

Microcapsules are also used in the field of agrochemicals. It is desirable for the agrochemicals to release the active ingredient, a pesticide, for example, over a long period of time. This can be accomplished if the active ingredient is brought into microencapsulated form for application, and under the prevailing conditions the microcapsules slowly degrade in the cultivated plants thus treated.

Therefore, there is a need for microcapsules which are degradable, for example under the

conditions of waste paper processing and the conditions present in agricultural cultivation.

Microcapsules have been discovered which have walls of terminatable strength and which are obtainable from polyisocyanates and polyamines by using the polyaddition method, characterized in that in the manufacture of said microcapsules in the form of at least bifunctional isocyanates, bifunctional isocyanates are used which contain an average of at least one ester and/or amide group per mole in the main chain. Isocyanates to be used according to the invention are also referred to below as "isocyanates A."

For the manufacture of microcapsules according to the invention, isocyanates or isocyanate mixtures may be used, for example, which contain 100 to 1 wt.-% of isocyanates A and 0 to 99 wt.-% of at least bifunctional isocyanates known for the manufacture of microcapsules. The terminatable strength of the microcapsules according to the invention may be adjusted as desired by varying the ratio of isocyanates A to the conventional isocyanates.

Preferred are isocyanates A in which at least two isocyanate groups are connected via an organic radical which contains at least one ester and/or amide group in the main chain. In this regard, a carbonate or allophanate group, but not a urethane group, is understood as an ester group.

Also preferred are isocyanates A and isocyanate A-containing isocyanate mixtures which contain emulsifiers. The emulsifiers may be added as such to the isocyanates (external emulsifiers). However, the emulsifiers may also be incorporated into the isocyanates. Such an emulsifier incorporation may be achieved, for example, by allowing a portion of the isocyanate groups present to react with compounds which are able to form salts and/or which have a hydrophilizing effect. For example, 5 to 50%, preferably 8 to 30%, of the isocyanate groups present may be reacted in this manner.

Examples of compounds which are able to form salts and/or which have a hydrophilizing effect include dimethylpropionic acid, *N,N*-dimethylethanolamine, and hydrophilic, preferably monofunctional, polyethers. The particulars regarding the reaction of isocyanates with compounds which are able to form salts may be obtained, if needed, from Unexamined Patent Application DE 4 319 517, Unexamined Patent Application EP 0 564 912, or Unexamined Patent Application DE 4 418 836.

Isocyanates A may be obtained by reacting at least bifunctional isocyanates with compounds containing OH and ester and/or amide groups. Such reactions are known. The following are examples of starting isocyanates:

Diisocyanates such as 1,4-diisocyanatobutane, 1,6-diisocyanatohexane, 1,5-diisocyanato-2,2-dimethylpentane, 2,2,4- and 2,4,4-trimethyl-1,6-diisocyanatohexane, 1,10-diisocyanatodecane,

1,3- and 1,4-diisocyanatocyclohexane, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane (isophorone diisocyanate), 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethane, 2,4- and 2,6-diisocyanatomethylcyclohexane, and mixtures thereof. In principle, aromatic isocyanates such as toluylene diisocyanates or 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane may be used. However, because the aromatic isocyanates have a lower degree of light-fastness and higher reactivity with water, the aliphatic isocyanates are preferred. Polyisocyanates which may be prepared according to known methods by modifying the above-referenced diisocyanates or mixtures thereof, and which contain uretdione, urethane, isocyanurate, biuret, and/or allophanate groups, for example, may also be used in part.

Examples of suitable compounds containing OH and ester and/or amide groups are products which contain an average of at least two OH groups and an average of at least one ester and/or amide group.

Suitable, for example, are short-chain polyesters, which may be obtained by esterification of diols and/or triols with dicarboxylic acids and/or dicarboxylic acid anhydrides, or by esterification of diols and/or triols with dicarboxylic acid esters of short-chain monofunctional alcohols and distilling off the short-chain alcohols produced.

The following compounds are named as acid components: carbonic acid dimethyl esters, diethyl esters, and diphenyl esters; ethylene glycol carbonate, propylene glycol carbonate, diesters of oxalic acid and malonic acid, succinic, glutaric, and maleic acids and their anhydrides, adipic, sebacic, phthalic (also hydrogenated) acids, and hydroxy mono- and dicarboxylic acids (optionally in the form of their internal esters (lactones)) such as glycolic, tartaric, lactic, citric, hydroxycaproic, hydroxybutyric, and ricinoleic acids.

Examples of diols which are readily commercially available include the following: ethanediol, 1,2- and 1,3-propanediol, isomeric butanediol, pentanediol, and hexanediol, and ether group-containing oligomers and polymers of ethylene glycol and propylene glycol. Also mentioned are cycloaliphatic and aromatic diols, but these are not preferred due to their high viscosity. Glycerin and trimethylolpropane are examples of suitable triols.

Polyesters may be obtained, for example, by condensation of the acids and/or the esters thereof with monofunctional alcohols and/or anhydrides of the acids with the stated diols and/or triols according to known methods. A narrow molecular weight distribution, and therefore low viscosity and low content of components not bearing ester groups, may be established by using the OH compounds in excess and then extracting with water, or by

short-path distillation. Also well suited is the ring-opening transesterification of lactones (for example, butyro-, valero-, or caprolactone). This transesterification may optionally be combined with the measures described above.

Particularly suitable compounds containing OH groups may be obtained by reacting a di- or hydroxycarboxylic acid with alkylene oxide. Defined, low-molecular ester diols may be easily obtained in this manner.

OH compounds containing amide groups may be prepared, for example, from the referenced acids or their esters (also lactones) by reacting with hydroxyamines containing a secondary amino group. The hydroxyamines may be addition products of ethylene oxide or propylene oxide with mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamines, for example.

The latter-referenced addition products are particularly suited, since they may be prepared as predominantly defined compounds due to the selectivity of the amino groups. The average molecular weights of OH compounds suitable for preparation of isocyanates A may be in the range of 148 to 2000, for example. The average molecular weights are preferably 148 to 1000, in particular 148 to 500.

NCO-containing compounds having the OH-containing components in an NCO/OH ratio of 1.3:1 to 20:1, preferably 1.5:1 to 10:1, for example, may be used for preparation of isocyanates A.

For NCO/OH ratios greater than 1.5:1 there is a significant residual portion of unreacted isocyanate which depends on the type of isocyanate. For industrial hygiene reasons these free isocyanates should be removed, for example by thin-film distillation. High NCO/OH ratios are preferred, since chain-lengthening reactions which increase the viscosity may thus be largely suppressed.

Esters of hypothetical allophanic acid (so-called allophanates), which may be produced by reacting a urethane group with an isocyanate group, may also be used. If the reaction of the isocyanates with the hydroxyl group-containing compounds is carried out at temperatures of 150°C or greater, or in the presence of catalysts (gaseous hydrochloride or organotin compounds, for example), the urethane groups are converted more or less completely to allophanate groups, depending on the reaction time. These measures offer the advantage that products having a high isocyanate content, high functionality, and low viscosity are obtained which are advantageous for the intended use.

To improve the water dispersibility, the isocyanates may be provided with ionic groups (see, for example, Unexamined Patent Application DE 4 226 110 and Examined Patent Application DE 431 957) and/or with hydrophilizing polyether chains (see, for example, Unexamined Patent Application DE 4 211 480). Polyether addition and allophanation may also be carried out in a single

step.

The addition of emulsifier by reacting the polyisocyanates with hydrophilizing components is preferred over mixing with external emulsifiers.

The other components needed for the capsule manufacture, i.e., the material to be encapsulated, the hydrophobic solvent, the aqueous phase, and the polyamine, correspond to the prior art.

Fragrance oils, pesticides, reactive adhesives, and pharmaceuticals, for example, may be used as material to be encapsulated. However, dyes present in the leuko form are preferred for use in carbonless copy paper. Pesticides with delayed release of active ingredients may likewise be obtained by use of microcapsules according to the invention. When microcapsules according to the invention are used for pesticides, natural oils such as castor bean oil or palm oil are preferably used as hydrophobic solvent.

When the microcapsules according to the invention are used for carbonless copy paper, examples of suitable encapsulating dyes in leuko form (so-called color formers) include triphenylmethane compounds, diphenylmethane compounds, xanthene compounds, benzoxazine compounds, thiazine compounds, and spiropyran compounds; mixtures of dyes in leuko form are also of interest. The following are named as hydrophobic solvents for this purpose: chlorinated diphenyl, chlorinated paraffin, cottonseed oil, peanut oil, palm oil, tricresyl phosphate, silicone oil, dialkyl phthalates, dialkyl adipates, partially hydrogenated terphenyls, alkylated diphenyl, alkylated naphthalene, diaryl ethers, arylalkyl ethers, and higher alkylated benzenes, in addition to any given mixtures of these hydrophobic solvents and mixtures of one or more of these hydrophobic solvents with kerosene, paraffins, and/or isoparaffins.

Examples of polyamines include aliphatic primary and secondary diamines and polyamines.

The quantity ratios of the individual components for manufacture of microcapsules may likewise correspond to the prior art. For example, the particular polyamine may be used in a stoichiometric ratio to the isocyanate.

The hydrophobic phase may contain, for example, 0.1 to 10 wt.-%, preferably 1 to 8 wt.-%, encapsulating material, 1 to 25 wt.-%, preferably 4 to 18 wt.-%, polyisocyanates, and supplementally up to 100 wt.-% hydrophobic solvents. The weight ratio of the hydrophobic phase to the aqueous phase may be, for example, 10:90 to 60:40, preferably 30:70 to 50:50.

The aqueous phase may contain stabilizers, i.e., agents which act as protective colloids, and/or viscosity-increasing agents. Examples of such agents include gelatins, polyvinyl alcohols, partially saponified polyvinyl acetate, and carboxymethylcellulose. Such agents may be contained in quantities of 0.05 to 5 wt.-%, for example, relative to the aqueous phase. It is generally advantageous to terminate the

microcapsule formation at moderately high temperature.

Microcapsules according to the invention may be manufactured in conventional dispersion equipment or emulsifying equipment. A microcapsule dispersion (slurry) is obtained, with the dissolved active ingredient present inside hollow microspheres. For carbonless copy paper, a slurry, optionally after addition of a binder and/or other auxiliary materials, is applied to a base paper, resulting in a so-called coated back paper (CB). The CB is placed on a so-called coated front paper (CF) which is coated with a layer containing a developer for the ink. When pressure is applied, for example by use of a pencil, ballpoint pen, or typewriter key, the capsules on the CB open at locations where pressure is exerted, and the emitted leuco dye comes into contact with the developer in the CF. The emitted leuco dye develops into an ink, and is discerned as a dot, line, letter, etc., at the pressure point.

The microcapsules according to the invention have a number of unexpected advantages: they degrade more easily than previous conventional microcapsules, for example under the conditions present for de-inking processes and agricultural cultivation. When they are manufactured partially or completely from isocyanates with incorporated hydrophilizing radicals, it is possible to manufacture very small capsules having average diameters of 1 to 10  $\mu\text{m}$ , for example.

### Examples

#### Example 1:

a) 2226 g diethylene glycol was reacted with 1197 g  $\epsilon$ -caprolactone under nitrogen for 5 hours at 200°C. Short-path distillation at 0.3 mbar was performed twice on the crude product, the jacket temperature being 100°C in the first pass and 120°C in the second pass. An ester diol largely free of diethylene glycol and having an OH number of 421.5 was obtained.

266 g of this ester diol (2 mol OH) was mixed with 1718 g hexamethylene diisocyanate, and 6 g gaseous hydrochloride was introduced into the mixture. After stirring for 8 hours at 110°C the NCO content of the mixture had dropped to 34.67 wt.-%, indicating that the initially formed urethane groups had completely reacted with additional isocyanate to produce allophanate groups.

After performing short-path distillation twice at 140°C and 0.5 mbar, a low-monomer polyisocyanate with a viscosity of 2970 mPa · s at 25°C and an NCO content of 15.7 wt.-% (isocyanate 1) was obtained.

b) 40 g isocyanate 1 was dissolved in 360 g of a color former solution composed of 345.6 g diisopropyl naphthalene and 14.4 g of a color

former mixture consisting of 65 wt.-% PERGASCRIP<sup>®</sup> Black 184, 7 wt.-% PERGASCRIP<sup>®</sup> Red J6B, 15 wt.-% PERGASCRIP<sup>®</sup> Green J2GN, and 13 wt.-% PERGASCRIP<sup>®</sup> Blue SRB. This solution was emulsified at 30°C in 541.9 g of a 1 wt.-% polyvinyl alcohol solution. Stirring was performed at 4000 rpm. 43.2 g of a 9 wt.-% diethylene triamine solution was then added at room temperature to 700 g of this emulsion. The amine equivalents introduced by means of the amine solution corresponded exactly to the NCO equivalents introduced by means of the isocyanates.

Within 1 hour the mixture was heated to 55°C, stirred for 4 hours at the same temperature, then cooled to room temperature with further stirring. The urea formation was then terminated, and after stirring for 10 hours no free isocyanate was detectable.

A 41 wt.-% microcapsule dispersion was obtained, which was coated on paper in a customary manner. The resulting capsule dispersion contained capsules with an average diameter of 9.8 µm.

c) From 12.9 g of this microcapsule dispersion, 20.4 g of a base solution (produced from 1601.3 g demineralized water, 201.3 g Arbocell<sup>®</sup> DB 6 001 130 cellulose fibers, and 197.4 g Baystal<sup>®</sup> 8588 paper binder), and 22 g demineralized water a coating ink was produced, from which 1) a CB paper was produced from uncoated base paper and 2) an SC paper was produced from a base paper (CF paper) coated with an acid-reactive substrate layer. (The abbreviations have the following meanings: CB = coated back, CF = coated front, and SC = self-contained.)

In the impact duplication test the CB paper resulted in a copy having an intensity of 40% (relative to paper not undergoing impact duplication).

d) To test the degradability of the capsules, the SC paper was placed above ammonia vapor for 12 hours at 50°C [under] hydrolysis conditions. After lying for a short time the paper became discolored and ultimately had a reflectance value of 80% (relative to SC paper not subjected to these conditions). This indicates that the microcapsules manufactured according to b) were not resistant under hydrolysis conditions.

e) A capsule manufactured analogously according to the prior art, using bis-isocyanatohexyloxadiazine instead of isocyanate 1 (with a different rotational speed during emulsification, 8000 rpm instead of 4000 rpm), after treatment corresponding to d) showed that only 4% of the light was reflected relative to SC paper not subjected to

hydrolysis conditions.

#### Example 2:

a) 2565 g ε-caprolactone was reacted with 1005 g trimethylolpropane under nitrogen for 8 hours at 200°C. Only traces of the monomeric lactone were detectable afterwards. The resulting low-viscosity oligoester had an OH number of 347.

485 g (3 mol OH) of this oligoester was stirred with 1260 g hexamethylene diisocyanate for 1 hour at 65°C and for 3 hours at 80°C, after which the calculated NCO of 28.9 wt.-% was achieved. After performing short path distillation twice, a viscous oil having a viscosity of 29,250 mPa · s and an NCO content of 9.9 wt.-% was obtained (isocyanate 2).

b) 40 g isocyanate 2 was mixed with 360 g of the color former solution used in Example 1 and emulsified at 6300 rpm in 558.8 g of a 1 wt.-% aqueous polyvinyl alcohol solution. The emulsion was combined with 3.7 g diethylene triamine and treated as described in Example 1. A 40 wt.-% microcapsule dispersion composed of capsules having an average size of 8.6 µm was obtained. The microcapsule dispersion was coated on paper in a customary manner as described in greater detail in Example 1.

A reflectance value of 38.1% was obtained in the impact duplication test. In the test of an SC paper manufactured as in Example 1 and treated with ammonia vapor under hydrolysis conditions, a reflectance value of greater than 70% was measured, corresponding to almost complete destruction of the capsules.

#### Example 3

12 g bis-isocyanatohexyloxadiazine and 28 g isocyanate 1 were mixed with 360 g of the color former solution used in Example 1 and emulsified at 5100 rpm in 536.9 g of a 1 wt.-% aqueous polyvinyl alcohol solution. 735.8 g of the emulsion was then combined with 49.7 g of a 9 wt.-% diethylene triamine solution and treated as described in Example 1.

A 40 wt.-% microcapsule dispersion was obtained whose capsules had an average size of 8.9 µm. The microcapsule dispersion was coated on paper in a customary manner as described in greater detail in Example 1.

A reflectance value of 37% was obtained in the impact duplication test. In the test of an SC paper manufactured as in Example 1 and treated with ammonia vapor under hydrolysis conditions, a reflectance value of greater than 72.0% was measured, corresponding to almost complete destruction of the capsules.

**Example 4**

38 g bis-isocyanatohexyloxadiazine and 2 g isocyanate 1 were combined with 360 g of the color former solution used in Example 1 and emulsified at 8000 rpm in 526 g of a 1 wt.% aqueous polyvinyl alcohol solution. 707.4 g of the emulsion was then combined with 56.6 g of a 9 wt.-% diethylene triamine solution and treated as described in Example 1.

A 40 wt.% microcapsule dispersion was obtained whose capsules had an average size of 8.5  $\mu\text{m}$ . The microcapsule dispersion was coated on paper in a customary manner as described in greater detail in Example 1.

A reflectance value of 42% was obtained in the impact duplication test. In the test of an SC paper manufactured as in Example 1 and treated with ammonia vapor under hydrolysis conditions, a reflectance value of greater than 10% was measured, corresponding to a high rate of destruction of the capsules.

This indicates that for a proportion of only 2 g (5%) isocyanate 1 the reflectance value is more than twice the value obtained when 100% bis-isocyanatohexyloxadiazine is used.

**Claims**

1. Microcapsules having walls of terminatable strength, obtainable from polyisocyanates and polyamines by use of the polyaddition method, characterized in that in the manufacture of said microcapsules in the form of at least bifunctional isocyanates, bifunctional isocyanates are used which contain an average of at least one ester and/or amide group per mole in the main chain.
2. Microcapsules according to Claim 1, characterized in that for manufacture of said microcapsules, isocyanates or isocyanate mixtures are used which contain 100 to 1 wt.-% of isocyanates which contain an average of at least one ester and/or amide group per mole in the main chain, and 0 to 99 wt.-% of at least bifunctional isocyanates known for the manufacture of microcapsules.
3. Microcapsules according to Claims 1 and 2, characterized in that the isocyanates have been partially reacted with compounds which are able to form salts and/or which have a hydrophilizing effect.
4. Microcapsules according to Claim 3, characterized in that polyether chains are used as compounds which have a hydrophilizing effect.
5. Microcapsules according to Claims 1 through 4, characterized in that said microcapsules contain dyes in leuko form, fragrance oils, pesticides, reactive adhesives, or pharmaceuticals as material to be encapsulated.
6. Microcapsules according to Claim 5, characterized in that said microcapsules contain triphenylmethane compounds, diphenylmethane compounds, xanthene compounds, benzoxazine compounds, thiazine compounds, and/or spiropyran compounds as dyes present in leuko form.
7. Microcapsules according to Claims 1 through 6, characterized in that said microcapsules contain chlorinated diphenyl, chlorinated paraffin, cottonseed oil, peanut oil, palm oil, tricresyl phosphate, silicone oil, dialkyl phthalates, dialkyl adipates, partially hydrogenated terphenyls, alkylated diphenyl, alkylated naphthalene, diaryl ethers, arylalkyl ethers, and/or higher alkylated benzenes, optionally in mixtures with kerosene, paraffins, and/or isoparaffins, as hydrophobic solvents.
8. Use of microcapsules of Claims 1 through 7 containing dyes present in leuko form for manufacture of carbonless copy paper.

RELEVANT DOCUMENTS			
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant portions	Relevant to Claim No.	CLASSIFICATION OF APPLICATION (Int. Cl.6)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 10, No. 161 (C-352) [2217] , June 10, 1986 & JP 61 015734 A (KANSAKI SEISHI), January 23, 1986, * Abstract *  -----	1-8	B01J13/16 B01J13/14
			AREAS OF TECHNOLOGY SEARCHED (Int. Cl.6)
			B01J
The current Search Report has been prepared for all claims.			
Search location The Hague	Date of completion of search March 25, 1997		Examiner Fouquier, J-P.
<b>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</b>  X: Of particular relevance taken alone Y: Of particular relevance in conjunction with another document of the same category A: Technological background O: Non-written disclosure P: Intermediate documents		T: Relating to the theory or principle underlying the invention E: Older patent document, but published on or after the application filing date D: Document cited in the application L: Document cited for other reasons ----- &: Member of the same patent family, conforming document	